

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

REC'D 27 APR 2004

WIPO

PCT

RAPPORT D'EXAMEN PRELIMINAIRE INTERNATIONAL

(article 36 et règle 70 du PCT)


(Rapport rationalisé d'après le communiqué du président de l'OEB publié au JO 11/2001)

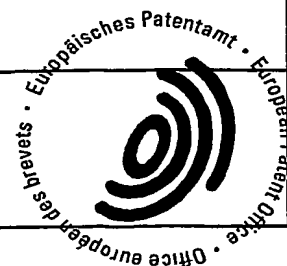
Référence du dossier du déposant ou du mandataire 4941/FB	POUR SUITE À DONNER Voir la notification de transmission du rapport d'examen préliminaire international (formulaire PCT/IPEA/416)	
Demande internationale n° PCT/FR03/01811	Date du dépôt international (jour/mois/année) 16/06/2003	Date de priorité (jour/mois/année) 28/06/2002
Classification internationale des brevets (CIB) ou classification nationale et CIB B01J31/28		
Déposant INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE et al.		

- Le présent rapport d'examen préliminaire international, établi par l'administration chargée de l'examen préliminaire international, est transmis au déposant conformément à l'article 36.
- Ce **RAPPORT** comprend 2 feuilles, y comprise la présente feuille de couverture.
☐ Il est accompagné d'ANNEXES, c'est-à-dire de feuilles de la description, des revendications ou des dessins qui ont été modifiées et qui servent de base au présent rapport ou de feuilles contenant des rectifications faites auprès de l'administration chargée de l'examen préliminaire international (voir la règle 70.16 et l'instruction 607 des Instructions administratives du PCT).
Ces annexes comprennent feuilles.

- Le présent rapport contient des indications relatives aux points suivants:

- I ☒ Base du rapport
- II ☐ Priorité
- III ☐ Absence de formulation d'opinion quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle
- IV ☐ Absence d'unité de l'invention
- V ☒ Déclaration motivée quant à la nouveauté l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration
- VI ☐ Certains documents cités
- VII ☐ Irrégularités dans la demande internationale
- VIII ☐ Observations relatives à la demande internationale

Date de présentation de la demande d'examen préliminaire international 20/01/2004	Date d'achèvement du présent rapport 21/04/2004
Nom et adresse postale de l'administration chargée de l'examen préliminaire international  Office Européen des Brevets D-80298 Munich Tel. (+49-89) 2399-0, Tx: 523656 epmu d Fax: (+49-89) 2399-4465	Fonctionnaire autorisé HOFMANN D G Tel. (+49-89) 2399 2828



I. Base du rapport

Le présent rapport d'examen préliminaire international se base sur la demande telle que déposée initialement.

V. Déclaration motivée selon la règle 66.2.a (ii) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle

A la lumière des documents cités dans le rapport de recherche internationale, il est considéré que l'invention telle que revendiquée dans l'une au moins des revendications ne semble pas répondre aux critères énoncés à l'article 33.1 PCT, c'est-à-dire qu'elle ne semble pas être nouvelle ou impliquer une activité inventive (voir rapport de recherche internationale, en particulier les documents cités X et/ou Y et les références des revendications correspondantes).

Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT/FR2003/001811



PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference 4941/FB	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/FR2003/001811	International filing date (day/month/year) 16 juin 2003 (16.06.2003)	Priority date (day/month/year) 28 juin 2002 (28.06.2002)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC B01J 31/28		
Applicant INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of <u>2</u> sheets, including this cover sheet. <input type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT). These annexes consist of a total of _____ sheets.
3. This report contains indications relating to the following items: I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report II <input type="checkbox"/> Priority III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application VIII <input type="checkbox"/> Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 20 janvier 2004 (20.01.2004)	Date of completion of this report 21 April 2004 (21.04.2004)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

I. Basis of the report

The basis of international preliminary examination report is the application as originally filed.

V. Reasoned statement under Rule 66.2(a)(ii) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability

In light of the documents cited in the international search report, it is considered that the invention as defined in at least some of the claims does not appear to meet the criteria mentioned in Article 33(1) PCT, i.e. does not appear to be novel and/or to involve an inventive step (see international search report, in particular the documents cited X and/or Y and corresponding claim references).

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
8 janvier 2004 (08.01.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/002624 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ : B01J 31/28,
C07C 5/03

de Banville, F-78360 Montesson (FR). UZIO, Denis [FR/FR]; 4, square Saint Germain, F-78160 Marly le Roi (FR). OLIVIER-BOURBIGOU, Hélène [FR/FR]; 9, place des Impressionnistes, F-92500 Rueil Malmaison (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2003/001811

(22) Date de dépôt international : 16 juin 2003 (16.06.2003)

(74) Mandataire : ELMALEH, Alfred; Institut Français du Pétrole, 1 & 4, avenue de Bois Préau, F-92852 Rueil-Malmaison Cedex (FR).

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(81) États désignés (national) : CN, JP, US.

(30) Données relatives à la priorité :
02/08160 28 juin 2002 (28.06.2002) FR

(84) États désignés (régional) : brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE [FR/FR]; 1 & 4, avenue de Bois Préau, F-92852 Rueil-Malmaison Cedex (FR).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont requises

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : HILLION, Gérard [FR/FR]; 10, place du Cassan, F-95220 Herblay (FR). SAVARY, Laurent [FR/FR]; 3, rue Chantal Mauduit, F-78420 Carrières sur Seine (FR). PRORIOL, David [FR/FR]; 15, rue de Paris, F-78560 Le Port Marly (FR). GAUTREAU, Christophe [FR/FR]; 9, rue Faullain

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: METHOD FOR SELECTIVE HYDROGENATION OF POLYUNSATURATED COMPOUNDS INTO MONOUNSATURATED COMPOUNDS USING A HOMOGENEOUS CATALYST

(54) Titre : PROCÉDE D'HYDROGENATION SELECTIVE DE COMPOSES POLYINSATURES EN COMPOSES MONOINSATURES UTILISANT UN CATALYSEUR HOMOGENE

(57) Abstract: The invention concerns a method for selective hydrogenation of diolefin compounds into monoolefin compounds using a catalyst composition comprising at least one salt of transition metal of groups IB, IIB, VB, VIB, VIIB and VIII of the periodic table, at least one ligand and at least one organometallic reducing agent, optionally in the presence of a non-aqueous ionic liquid selected from the group consisting of liquid salts of general formula Q⁺A⁻ (wherein Q⁺ represents a quaternary ammonium and/or a quaternary phosphonium and A⁻ represents any anion capable of forming a liquid salt below 90°C).

(57) Abrégé : Un procédé d'hydrogénation sélective des composés dioléfiniques en composés monooléfiniques utilise une composition de catalyseur comprenant au moins un sel de métal de transition des groupes IB, IIB, VB, VIB, VIIB et VIII de la classification périodique, au moins un ligand et au moins un réducteur organométallique, éventuellement en présence d'un liquide ionique non-aqueux choisi dans le groupe formé par les sels liquides qui ont pour formule générale Q⁺A⁻ (dans laquelle Q⁺ représente un ammonium quaternaire et/ou un phosphonium quaternaire et A⁻ représente tout anion susceptible de former un sel liquide en dessous de 90 °C).

WO 2004/002624 A1

519,355

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
8 janvier 2004 (08.01.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/002624 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ : B01J 31/28,
C07C 5/03

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2003/001811

(22) Date de dépôt international : 16 juin 2003 (16.06.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
02/08160 28 juin 2002 (28.06.2002) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : INSTI-
TUT FRANCAIS DU PETROLE [FR/FR]; 1 & 4, avenue
de Bois Préau, F-92852 Rueil-Malmaison Cedex (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : HILLION,
Gérard [FR/FR]; 10, place du Cassan, F-95220 Herblay
(FR). SAVARY, Laurent [FR/FR]; 3, rue Chantal Mauduit,
F-78420 Carrières sur Seine (FR). PRORIOL, David
[FR/FR]; 15, rue de Paris, F-78560 Le Port Marly (FR).
GAUTREAU, Christophe [FR/FR]; 9, rue Faullain

de Banville, F-78360 Montesson (FR). UZIO, Denis
[FR/FR]; 4, square Saint Germain, F-78160 Marly le Roi
(FR). OLIVIER-BOURBIGOU, Hélène [FR/FR]; 9,
place des Impressionnistes, F-92500 Rueil Malmaison
(FR).

(74) Mandataire : ELMALEH, Alfred; Institut Français du
Pétrole, 1 & 4, avenue de Bois Préau, F-92852 Rueil-Mal-
maison Cedex (FR).

(81) États désignés (national) : CN, JP, US.

(84) États désignés (régional) : brevet européen (AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,
IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des
revendications, sera republiée si des modifications sont re-
çues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: METHOD FOR SELECTIVE HYDROGENATION OF POLYUNSATURATED COMPOUNDS INTO MONOUNSAT-
URATED COMPOUNDS USING A HOMOGENEOUS CATALYST

(54) Titre : PROCEDE D'HYDROGENATION SELECTIVE DE COMPOSES POLYINSATURES EN COMPOSES MONOIN-
SATURES UTILISANT UN CATALYSEUR HOMOGENE

(57) Abstract: The invention concerns a method for selective hydrogenation of diolefin compounds into monoolefin compounds using a catalyst composition comprising at least one salt of transition metal of groups IB, IIB, VB, VIB, VIIB and VIII of the periodic table, at least one ligand and at least one organometallic reducing agent, optionally in the presence of a non-aqueous ionic liquid selected from the group consisting of liquid salts of general formula Q⁺A⁻ (wherein Q⁺ represents a quaternary ammonium and/or a quaternary phosphonium and A⁻ represents any anion capable of forming a liquid salt below 90°C).

(57) Abrégé : Un procédé d'hydrogénation sélective des composés dioléfiniques en composés monooléfiniques utilise une compo-
sition de catalyseur comprenant au moins un sel de métal de transition des groupes IB, IIB, VB, VIB, VIIB et VIII de la classifi-
cation périodique, au moins un ligand et au moins un réducteur organométallique, éventuellement en présence d'un liquide ionique
non-aqueux choisi dans le groupe formé par les sels liquides qui ont pour formule générale Q⁺A⁻ (dans laquelle Q⁺ représente un
ammonium quaternaire et/ou un phosphonium quaternaire et A⁻ représente tout anion susceptible de former un sel liquide en dessous
de 90 °C).

WO 2004/002624 A1

**PROCEDE D'HYDROGENATION SELECTIVE DE COMPOSES POLYINSATURES EN
COMPOSES MONOINSATURES UTILISANT UN CATALYSEUR HOMOGENE**

La présente invention concerne l'hydrogénation des composés dioléfiniques en composés monooléfiniques.

Elle a pour objet un procédé pour l'hydrogénation de composés insaturés utilisant une de ces compositions catalytiques.

5 Les procédés de conversion des hydrocarbures se déroulant à hautes températures, tels que par exemple le vapocraquage, la viscoréduction, le craquage catalytique et la cokéfaction, permettent une large production de composés insaturés dont la formation est favorisée à haute température : des composés acétyléniques (acétylène, propyne, vinyl- et éthyl-acétylène), dioléfi-
10 niques, tels que le propadiène-1,2, le butadiène-1,2 et 1,3, oléfiniques, tels que l'éthylène, le propylène, le n-butène-1, les n-butènes-2, l'isobutène, les pentènes, et d'autres composés dont le point d'ébullition est compris dans l'intervalle de la coupe "essence" et qui peuvent être oléfiniques ou dioléfiniques. Les composés les plus insaturés (acétyléniques et dioléfiniques) sont très instables et conduisent
15 très facilement à des produits de poids moléculaires élevés (oligomères, gommés) par des réactions de polymérisation. Ces composés fortement insaturés devront donc être éliminés pour permettre l'utilisation des différentes coupes issues de ces procédés pour la chimie ou pour les procédés de polymérisation des oléfines. Par exemple, la coupe C4 de vapocraquage contient une forte proportion de
20 butadiène-1,3 qui devra être éliminé avant qu'elle soit utilisée dans les unités de polymérisation des butènes. De même, les composés MéthylAcétylène (MA) et PropaDiène (PD) présents dans la coupe C3 de vapocraquage à hauteur de 3 à 4 % en poids doivent être éliminés avant que le propylène soit utilisé pour la synthèse du polypropylène. Les spécifications en composés fortement insaturés
25 pour les charges d'unités de polymérisation sont très sévères étant donné la grande sensibilité à ces composés des nouvelles classes de catalyseurs de polymérisation (métallocènes). Les spécifications sur la qualité des polymères produits imposent également une grande pureté des charges traitées.

De façon conventionnelle, le butadiène-1,3 est séparé de la coupe
30 oléfinique, par exemple par distillation extractive en présence de diméthylformamide ou de N-méthyl-pyrrolidone. La coupe oléfinique ainsi obtenue contient de l'isobutane, de l'isobutène, de butène-1, des butènes-2, du n-butane et du butadiène-1,3, ce dernier à une teneur pouvant varier entre 0,1 et 2 % en poids.

Si le butadiène-1,3 n'est pas un produit valorisé, la coupe peut être directement traitée sur un catalyseur en présence d'hydrogène pour transformer le butadiène-1,3 en n-butènes.

Si le butène-2 est désiré, il est nécessaire d'utiliser des procédés permettant la production importante de butène-2 et la séparation des différents composés tels que l'hydrogénation sélective du butadiène-1,3 en butènes avec une forte isomérisation du butène-1 en butène-2. Le butène-2 est utilisé comme produit de base de la pétrochimie. Une telle utilisation nécessite une hydrogénation quasi totale du butadiène-1,3, dont la présence n'est tolérée qu'à des teneurs inférieures à 10 ppm poids:

Lorsqu'on cherche à atteindre ces faibles teneurs en butadiène-1,3 avec les catalyseurs conventionnels à base de nickel ou de palladium, on observe une diminution de la teneur en butène-2, due à la formation de butane. Pour limiter l'hydrogénation consécutive et donc la formation de butane, les solutions proposées sont plus limitées.

Une autre application envisagée peut être la diminution de la teneur en butadiène-1,3 dans une coupe riche en butène-1, sans que ce dernier soit transformé en butane ou isomérisé en butène-2, cis et/ou trans. Cette réaction peut être intégrée dans un procédé de production de butène-1, effectué dans un réacteur de finition permettant de réduire la teneur en butadiène-1,3 à moins de 10 ppm.

Comme décrit dans la littérature (voir par exemple dans "Proceedings of the DGMK Conférence", 11-13 novembre 1993, Kassel, Allemagne: "Selective Hydrogenation Catalysts and Processes : Bench to Industrial Scale" - Boitiaux J.P. et coll.), la sélectivité en hydrogénation de composés fortement insaturés (dioléfines ou composés acétyléniques) en oléfines provient d'une forte complexation du composé insaturé sur le palladium, empêchant l'accès des oléfines au catalyseur et prévenant ainsi leur transformation en paraffines. Ceci est clairement illustré dans la publication citée ci-dessus où le butyne-1 est sélectivement transformé en butène-1 sur un catalyseur à base de palladium. On note cependant que cette vitesse d'hydrogénation est relativement faible, répondant généralement à une cinétique d'ordre négatif par rapport au composé acétylénique. Lorsque tout le composé acétylénique est totalement converti, l'hydrogénation consécutive du butène-1 se déroule avec une vitesse beaucoup plus importante que celle de l'hydrogénation du composé acétylénique. Dans le

cas du butadiène-1,3 et pour des catalyseurs conventionnels, la vitesse d'hydrogénation du diène est généralement proche de celle de l'oléfine lorsque les molécules ne sont pas en mélange ou hydrogénées consécutivement.

Ce phénomène pose un certain nombre de problèmes au niveau des unités industrielles. Tout d'abord, pour atteindre les spécifications en butadiène-1,3 de la coupe oléfinique, des conversions très élevées en butadiène-1,3 sont nécessaires. Ceci a pour effet de baisser fortement la concentration du butadiène-1,3 dans le réacteur et notamment en sortie, à des teneurs inférieures à celles correspondant à un recouvrement total de la surface des catalyseurs. Les molécules oléfiniques ont alors accès à la surface active et comme leur vitesse d'hydrogénation est du même ordre que celle du butadiène-1,3, celles-ci sont consommées. Une quantité importante de butène-2 est transformée en butane. Il est donc tout à fait intéressant de trouver un catalyseur permettant l'hydrogénation du butadiène-1,3 avec une vitesse beaucoup plus élevée que celle de l'hydrogénation du butène-2, que ces composés soient hydrogénés seuls ou en mélange. L'atteinte de sélectivités élevées et de spécifications sévères en composés fortement insaturés requiert donc des catalyseurs conduisant à des rapports élevés entre la constante de vitesse d'hydrogénation du butadiène-1,3 et celle des butènes. Un autre système catalytique intéressant est constitué par un site actif permettant de limiter au maximum la vitesse d'hydrogénation du composé le moins insaturé (oléfine) indépendamment de la dioléfine ou de l'acétylénique. L'intérêt d'un tel catalyseur ne se limite pas à une augmentation de la sélectivité en butène-2, mais il permet aussi un meilleur contrôle du procédé d'hydrogénation. En effet, dans le cas de problèmes mineurs de distribution locale d'hydrogène, l'utilisation d'un tel catalyseur ne conduit pas à une conversion élevée des butènes en butane et donc réduira les problèmes de forte exothermicité liés à ces hydrogénations mal contrôlées, qui aggravent les problèmes de distribution.

D'autre part, avec les coupes C4 dont le point d'ébullition est très bas, il est possible de conserver le catalyseur dans le milieu réactionnel et de récupérer les effluents en phase gazeuse. Une injection continue du catalyseur liquide, représentant quelques ppm de métal, peut être envisagée afin de maintenir une activité catalytique stable au cours du temps.

Pour apporter une solution à ce problème, il est donc intéressant de trouver à utiliser un catalyseur d'hydrogénation qui permette l'hydrogénation du

butadiène-1,3 en butènes et qui soit peu actif pour l'hydrogénation consécutive du butène-1 ou du butène-2 en butane.

L'objet de l'invention est donc une composition catalytique liquide permettant l'hydrogénation sélective de composés poly-insaturés en composés mono-insaturés.

Cette composition catalytique permet l'hydrogénation des composés dioléfiniques en composés monooléfiniques avec des vitesses au moins 3 fois et en général environ 5 fois supérieures à la vitesse d'hydrogénation des composés α -oléfiniques en composés saturés. Ce catalyseur soluble peut être défini d'une manière générale par le fait qu'il comprend au moins un sel de métal de transition des groupes IB, IIB, VB, VIB, VIIB et VIII, au moins un ligand et au moins un réducteur organométallique.

Plus particulièrement la composition catalytique utilisée dans le procédé de l'invention est caractérisée :

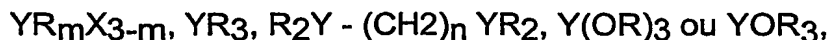
- en ce que le métal est au moins un métal choisi parmi les métaux des groupes IB, IIB, VB, VIB, VIIB et VIII, de préférence IB, IIB, VIB, et VIII de la classification périodique, et plus particulièrement le fer, le cobalt et le nickel, le cuivre, le chrome, le molybdène, le zinc, le palladium ou le ruthénium. Ces métaux peuvent être introduits sous la forme d'halogénures, d'acétylacétonates, mais de préférence sous forme de carboxylates d'acides organiques possédant de 2 à 25 atomes de carbone. Parmi ces derniers on peut citer les acétates, les octoates, les décanoates, les naphtéates, les stéarates, les palmitates les oléates et les benzoates ;

- en ce que le réducteur est choisi parmi des dérivés organométalliques d'au moins un métal provenant du groupe formé par le lithium, le sodium, l'aluminium et même des dérivés mixtes de l'aluminium et du sodium et/ou du lithium. Ils possèdent au moins une liaison carbone-métal ou hydrogène-métal, chacune de ces liaisons correspondant à une fonction réductrice. Ces agents réducteurs se présentent soit directement sous forme liquide ou sous la forme d'un solide qu'il faut mettre en solution dans un solvant adapté. On peut citer à titre d'exemples les organoaluminiques de formule générale $AlR_y(X)_{3-y}$, où R est un groupement alkyle, par exemple méthyle, éthyle, isopropyle, butyle, isobutyle ou tertbutyle, etc. ; où X est un halogénure et $y = 1, 2$ ou 3 , les magnésiens de formule MgR_2 , les aluminoxanes, le borhydru de sodium et les hydrures alcalins variés, tels que $LiAlH_4$ et $NaAlH_4$ eux-mêmes ou leurs dérivés obtenus en

substituant de 1 à 3 atomes d'hydrogène par 1, 2 ou 3 groupements alcoxy, par exemple $\text{LiAlH}_3(\text{OR})$, $\text{LiAlH}_2(\text{OR})_2$ et $\text{LiAlH}(\text{OR})_3$, où R est un groupement alkyle, par exemple méthyle, éthyle, isopropyle, butyle, isobutyle ou tertiaire butyle ; et

- en ce que le ligand est choisi parmi les dérivés du phosphore, de l'arsenic ou de l'antimoine, ou les ligands azotés.

Comme ligands choisis parmi les dérivés du phosphore, de l'arsenic ou de l'antimoine, on peut citer à titre d'exemples les ligands du type :



avec Y = P, As ou Sb m = 0, 1, 2 ou 3; R = alkyle, aryle ou aryle substitué; X = halogène, et n = 0, 1, 2, 3 ou 4.

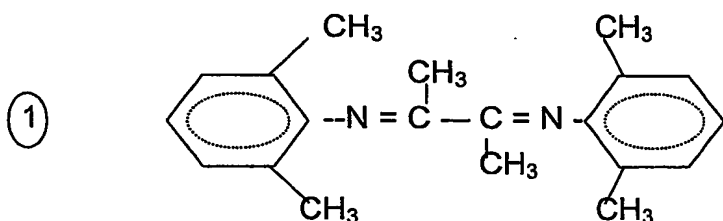
Parmi les ligands azotés, on peut citer à titre d'exemples les amines et polyamines, l'imidazole, les imidazoles substitués, le pyrrole et les pyrroles substitués, les pyrazoles, les dérivés amidiques, les imines ou diimines (fabriqués par exemple par réaction du glyoxal avec un dérivé de l'aniline substitué sur le noyau aromatique), enfin les dérivés pyridiniques.

Des exemples particuliers de ligands ont pour formules générales :

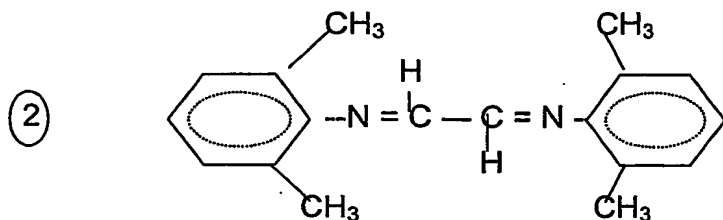


avec R' = H ou CH_3 , n = 1, 2 ou 3 ou 4 et R = alkyle, aryle ou aryle partiellement substitué par 1, 2, 3 ou 4 groupement méthyle, éthyle, isopropyle ou méthoxy. Les formules développées suivantes illustrent certains de ces produits :

- le 2,3 - bis(2,6-diméthyl phényl imino) butane



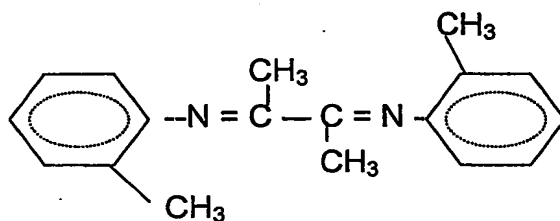
- le bis(2,6-diméthyl phényl imino) éthane



- le 2,3 - bis(méthyl-2-phényl imino) butane

5

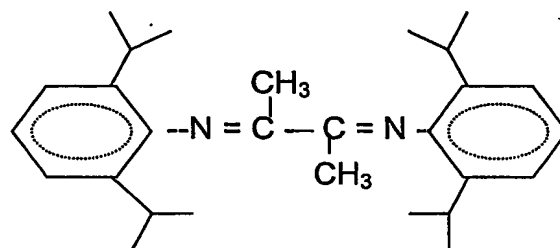
(3)



- le 2,3-bis(2,6-diisopropyl phényl imino) butane

10

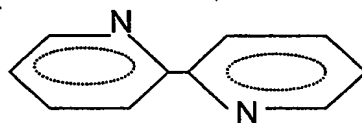
(4)



15

- le 2,2-bipyridyle

(5)

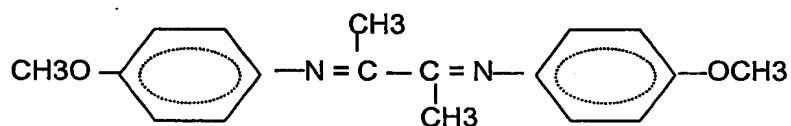


20

- le 2,3-bis(4-méthoxy phényl imino) butane

25

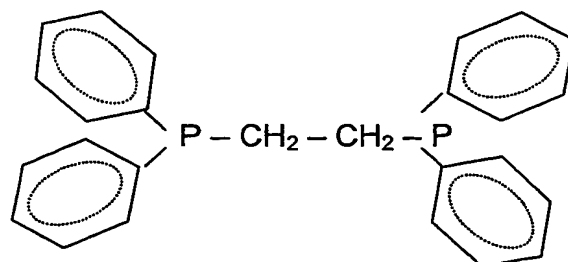
(6)



- le diphényl phosphino éthane

30

(7)



Les ligands peuvent en outre porter une fonction telle qu'ammonium, phosphonium, acide carboxylique, amine, alcool ou sulfonate.

On peut éventuellement mettre en jeu un composé organique qui joue le rôle de solvant ; comme solvants, on peut utiliser les hydrocarbures aliphatiques ou aromatiques, les éthers, les esters, les hydrocarbures halogénés et, à faible concentration, des sulfoxydes et des amides ; la réaction peut aussi être réalisée en absence de solvant ajouté ; c'est alors le composé poly-insaturé ou mono-insaturé qui joue le rôle de solvant.

On peut adjoindre au catalyseur d'hydrogénation au moins un sel d'un autre métal de transition choisi (par exemple si le métal principal est un métal du groupe VIII) parmi les métaux des groupes IB, VB, VIB, VIIB et VII, et choisi plus particulièrement (par exemple si le métal principal est le fer) parmi Co, Ni, Cu, Rh, Pd, Mn, Mo, W et V, de préférence parmi Ni, Cu, Rh et Pd. Le métal additionnel est introduit en proportion mineure par rapport au métal principal.

On peut également mettre en œuvre la réaction en utilisant les liquides ioniques comme solvants du catalyseur.

Ainsi, l'invention a également pour objet une composition catalytique comprenant au moins un composé d'un métal de transition des groupes IB, IIB, VB, VIB, VIIB et VIII, au moins un ligand, au moins un réducteur et au moins un liquide ionique de formule $Q^+ A^-$, tel qu'il sera défini ci-après.

Ces solvants, qui sont constitués uniquement d'ions, présentent des propriétés physico-chimiques, en particulier leur solubilité avec les composés organiques, qui peuvent être modulées en fonction du choix de l'anion et du cation. Leur application en catalyse a fait l'objet de plusieurs revues ; la plus récente est celle de R. Sheldon, Chem. Commun. 2001, 2399. Il est ainsi possible de choisir le liquide ionique de telle façon que les produits issus de la réaction soient peu miscibles dans le liquide ionique dans lequel est dissous le catalyseur. La réaction est alors opérée en milieu biphasique. Les produits peuvent aisément être séparés du catalyseur et du solvant par simple décantation. Le catalyseur et le solvant peuvent être recyclés.

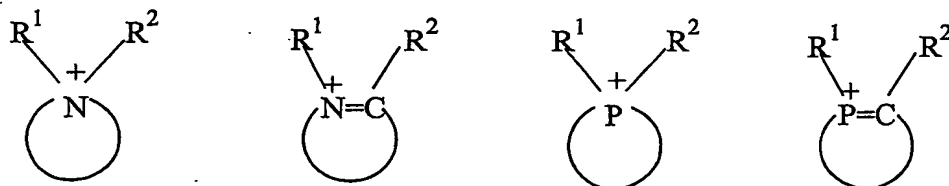
Le brevet US-A-6 040 263 de la demanderesse décrit l'utilisation de ces milieux associés à des complexes des métaux de transition des groupes 8, 9 et 10 (ou groupe VIII) pour l'hydrogénation de composés insaturés.

Il a en effet été trouvé que les complexes des métaux de transition des groupes IB, IIB, VB, VIB, VIIB et VIII et de préférence le fer, associés à un ligand, dans un liquide ionique de formule générale $Q^+ A^-$ étaient susceptibles d'hydrogéner les dérivés insaturés, en particulier les dioléfines avec des sélectivités et des activités améliorées. Dans ce cas, le ligand est de préférence un ligand azoté choisi par exemple parmi ceux décrits plus haut.

Le liquide ionique non-aqueux est choisi dans le groupe formé par les sels liquides qui ont pour formule générale $Q^+ A^-$ dans laquelle Q^+ représente un ammonium quaternaire et/ou un phosphonium quaternaire et A^- représente tout anion susceptible de former un sel liquide à basse température, c'est-à-dire en dessous de 90 °C et avantageusement d'au plus 85 °C, et de préférence en dessous de 50 °C. Les anions A^- préférés sont les ions chloroaluminates de type $R_x Al_y X_z^-$ ($x = 0-4$, $y = 1-3$, $z = 0-10$), nitrate, sulfate, phosphate, acétate, halogénoacétates, tétrafluoroborate, tétrachloroborate, hexafluorophosphate, hexafluoroantimonate, fluorosulfonate, alkylsulfonates perfluoroalkylsulfonates, bis(perfluoroalkylsulfonyl)amidures, et arènesulfonates, ces derniers étant éventuellement substitués par des groupements halogènes ou halogénoalkyles.

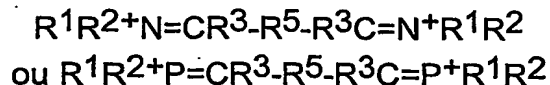
Les ammonium et/ou phosphonium quaternaires Q^+ répondent de préférence aux formules générales $NR^1R^2R^3R^4+$ et $PR^1R^2R^3R^4+$, ou aux formules générales $R^1R^2N=CR^3R^4+$ et $R^1R^2P=CR^3R^4+$ où R^1, R^2, R^3 et R^4 , identiques ou différents, représentent l'hydrogène (à l'exception du cation NH_4^+ pour $NR^1R^2R^3R^4+$), de préférence un seul substituant représentant l'hydrogène, ou des restes hydrocarbyles ayant de 1 à 30 atomes de carbone, par exemple des groupements alkyles, saturés ou non saturés, cycloalkyles ou aromatiques, aryle ou aralkyle, éventuellement substitués, comprenant de 1 à 30 atomes de carbone.

Les ammonium et/ou phosphonium peuvent également être dérivés d'hétérocycles azotés et/ou phosphorés comportant 1, 2 ou 3 atomes d'azote et/ou de phosphore, de formules générales :



dans lesquelles les cycles sont constitués de 4 à 10 atomes, de préférence 5 à 6 atomes, R^1 et R^2 sont définis comme précédemment.

L'ammonium ou le phosphonium quaternaire peuvent également être un cation de formule :



- 5 dans laquelle R^1 , R^2 et R^3 , identiques ou différents, sont définis comme précédemment et R^5 représente un reste alkylène ou phénylène. Parmi les groupements R^1 , R^2 , R^3 et R^4 , on mentionnera les radicaux méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, butyle secondaire, butyle tertiaire, amyle, méthylène, éthylidène, phényle ou benzyle ; R^5 pourra être un groupement méthylène, éthylène, propylène ou phénylène.

Le cation ammonium et/ou phosphonium Q^+ est choisi de préférence dans le groupe formé par le N-butylpyridinium, le N-éthylpyridinium, le pyridinium, l'éthyl-3-méthyl-1-imidazolium, le butyl-3-méthyl-1-imidazolium, l'hexyl-3-méthyl-1-imidazolium, le butyl-3-diméthyl-1,2-imidazolium, le diéthyl-pyrazolium, le N-butyl-15 N-méthylpyrrolidinium, le triméthylphényl-ammonium, le tétrabutylphosphonium et le tributyl-tétradécyl-phosphonium.

A titre d'exemples des sels utilisables selon l'invention on peut citer l'hexafluorophosphate de N-butyl-pyridinium, le tétrafluoroborate de N-éthylpyridinium, le fluorosulfonate de pyridinium, le tétrafluoroborate de butyl-3-méthyl-20 1-imidazolium, l'hexafluoro-antimonate de butyl-3-méthyl-1-imidazolium, l'hexafluorophosphate de butyl-3-méthyl-1-imidazolium, le trifluoroacétate de butyl-3-méthyl-1-imidazolium, le trifluorométhylsulfonate de butyl-3-méthyl-1-imidazolium, le bis (trifluorométhylsulfonyl)amidure de butyl-3-méthyl-1-imidazolium, l'hexafluorophosphate de triméthyl-phénylammonium, et le tétrafluoroborate de tétra-25 butylphosphonium. Ces sels peuvent être utilisés seuls ou en mélange.

Le rapport molaire entre le ligand et le sel de métal de transition est compris entre 0,5/1 et 10/1 et de manière préférée entre 0,5/1 et 3/1.

Si le ligand est mono-coordinant, on a intérêt à l'utiliser avec un rapport molaire ligand/sel de métal de transition de 2/1 à 3/1. Si le ligand est bi-coordinant 30 on l'utilisera plutôt avec un rapport molaire ligand/sel de métal de transition de 1/1 à 1,5/1.

Le rapport molaire entre le réducteur et le sel de métal de transition est généralement de 1/1 à 15/1, de préférence de 1,2/1 à 5/1.

Selon la présente invention, deux voies de préparation du catalyseur peuvent être considérées.

La première consiste à injecter séparément les produits dans un grignard en inox contenant le substrat à hydrogéner.

5 La seconde consiste en la préparation du mélange *ex situ*. Cette façon de procéder à l'avantage de pouvoir vérifier visuellement l'état de réduction du fer. En effet lorsqu'on injecte le TEA dans le ballon contenant le complexe fer-diimine, on constate que la solution initialement rouge devient brun foncé. Un dégagement gazeux constitué d'un mélange éthane/éthylène résulte de l'action réductrice du
10 TEA. D'autre part, on ne procède plus qu'à une seule injection par seringue dans le réacteur de catalyse. Les performances obtenues sont quasiment identiques suivant le mode opératoire utilisé.

Généralement, il est préférable d'ajouter le ligand au composé du fer en présence de dioléfine, avant d'ajouter le réducteur. On peut également isoler un
15 complexe réduit du fer de type FeHXL_2 (où L est une imine) ou FeHXL' (ou L' est une diimine) et où X est un halogène, un acétylacétonate ou un carboxylate et d'y ajouter un alkylaluminium ou tout autre réducteur en présence de dioléfine.

Dans le cas de l'hydrogénation sélective du butadiène-1,3, la composition catalytique est ajoutée au système en quantité catalytique. Cette quantité
20 s'exprime en ppm (parties par million) de composés métalliques dans le milieu réactionnel et est comprise entre 10 et 10 000 ppm et de préférence entre 40 et 300 ppm.

La température de réaction est comprise entre 0 et 70 °C et de préférence entre 10 et 30 °C.

25 La pression partielle d'hydrogène est comprise entre 0 et 20 MPa, de préférence de 0,01 à 5 MPa et d'une façon privilégiée entre 0,5 et 1,5 MPa.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans en limiter la portée.

Exemple 1

Synthèse du catalyseur

30 Le catalyseur défini dans l'invention est obtenu après mélange des trois composés dans l'ordre suivant soit : sel métallique - ligand - réducteur, respectivement dans un rapport molaire équivalent à 1/1/3.

a) Préparation d'une solution de sel de fer dans du n-heptane à partir d'octoate de fer, qui est un liquide brun visqueux constitué d'éthyl-2 hexanoate de fer^{III} en présence d'un faible excès d'acide éthyl-2 hexanoïque et en solution dans du white spirit désaromatisé. Ce produit titre 10 % en poids de fer. On en prépare une solution dans du n-heptane à une concentration égale à 0,7 g de fer/100 ml soit 12,5 mMol/100 ml.

b) Préparation de la solution de diimine (ligand). On utilise le 2,3-bis(2,6-diméthylphénylimino)butane ayant la formule développée n° ① présentée dans le paragraphe décrivant les ligands. Cette diimine est mise en solution dans le n-heptane à une concentration de 1,48 g/100ml soit l'équivalent de 5 mMol/100ml.

c) Préparation de la solution de l'agent réducteur. Le triéthylaluminium ([Al(Et)₃] ou TEA) est un liquide à l'état pur, très sensible à l'eau et à l'oxygène de l'air. Sa faculté d'auto-inflamabilité, au contact de l'air, disparaît lorsqu'il est en solution diluée dans un solvant inerte comme les n-paraffines. On utilisera une solution diluée de triéthylaluminium dans l'heptane titrant 1,32 mMol/ml. A noter que l'heptane qui est utilisé comme solvant pour la mise en solution des réactifs doit être préalablement séché et conservé sur tamis moléculaire afin de le maintenir anhydre.

Le premier test a consisté à introduire successivement, à l'aide d'une seringue, dans le Grignard faiblement agité et contenant un mélange constitué de 120 ml de n-heptane et 8,4 g de butadiène-1,3 maintenu à la température de 17 °C, 2,7 ml de la solution de sel de fer, puis 6,7 ml de la solution de diimine et enfin 0,8 ml de la solution de TEA. Cette composition catalytique correspond à une concentration en fer de l'ordre de 200 ppm par rapport au milieu réactionnel.

Ensuite l'appareillage est mis sous une pression d'hydrogène de 1 MPa, et l'agitation est augmentée de façon à augmenter la solubilité de l'hydrogène dans la phase liquide. La pression d'hydrogène est maintenue constante dans le Grignard et la consommation d'hydrogène est mesurée par la baisse de pression d'hydrogène contenue dans un sas intermédiaire de volume connu.

Cette façon d'opérer permet d'estimer avec une certaine précision la quantité théorique d'hydrogène nécessaire pour convertir tout le butadiène-1,3 mis en jeu et donc de pouvoir arrêter la réaction et/ou d'effectuer des prélèvements intermédiaires pour analyse. Dans les conditions de l'essai, l'hydrogénation des 8,4 g de butadiène-1,3 correspond à une rapide baisse de pression dans le sas de 3 MPa d'hydrogène. Si on laisse poursuivre

l'hydrogénation, la vitesse de réaction correspondant à la conversion des butènes en butane accuse une nette diminution de la consommation en hydrogène.

Dans les exemples donnés avec le butadiène-1,3, une prise d'échantillon est effectuée sur la base d'une consommation théorique de 80 % de conversion du butadiène-1,3. Dans cet exemple, on atteint cette conversion après 94 secondes de réaction.

Les performances du système catalytique (activité, sélectivité en butène-2 cis et sélectivité en butène-1) sont consignées dans le Tableau 4.

Exemple 2

On opère selon le même mode opératoire que dans l'Exemple 1, mais le catalyseur est préparé en dehors du réacteur et injecté après réduction *ex situ*. On obtient des résultats identiques d'un point de vue sélectivité. Le temps de réaction pour atteindre les 80 % de conversion du butadiène-1,3 présent est à majorer de 20 secondes.

Exemple 3

On opère selon le même mode opératoire que dans l'Exemple 1, mais on introduit 2 fois moins de catalyseur soit l'équivalent de 100 ppm de fer au lieu des 200 ppm. A cette concentration en catalyseur, on atteint les 80 % de conversion en 120 secondes.

Les performances du système catalytique (activité, sélectivité en butène-2 cis et sélectivité en butène-1) sont consignées dans le Tableau 4.

Exemple 4

On opère selon le même mode opératoire que dans l'Exemple 1, mais on introduit l'équivalent de 80 ppm de fer au lieu des 200 ppm et 100 ppm des Exemples 1 et 3. Dans cet exemple, les 80 % de conversion sont obtenus en 188 secondes Cette valeur étant obtenue sur la courbe de consommation d'hydrogène dont les valeurs portées dans le Tableau 1 permettent de tracer quelques points.

Les performances du système catalytique (activité, sélectivité en butène-2 cis et sélectivité en butène-1) sont consignées dans le Tableau 4.

Tableau 1

Temps	n-C4	Bu-2 trans	Bu-1	Bu-2 cis	Butadiène-	Sélectivité
-------	------	------------	------	----------	------------	-------------

(sec)	(%)	(%)s	(%)	(%)	1,3 (%)	B-2cis/ Σ butènes
105	0,15	0,10	0,40	60,95	38,35	99,18
162	0,20	0,20	0,55	75,85	23,20	99,02
488	0,40	0,30	0,95	97,85	0,55	98,74

Exemple 5 : Exemple comparatif utilisant le système catalytique de l'invention sans utiliser de ligand.

Soit une concentration en sel de fer de 200 ppm comme dans l'Exemple 1 avec un rapport $AlEt_3/Fe$ de 3.

- 5 On obtient les 80 % de conversion en butadiène-1,3 après 125 secondes et la composition du milieu réactionnel est consignée dans le Tableau 2.

Tableau 2

Temps (sec)	n-C4 (%)	Bu-2 trans (%)	Bu-1 (%)	Bu-2 cis (%)	Butadiène- 1,3 (%)	Sélectivité Bu-2 cis/ Σ butènes
35	0,95	1,40	9,20	10,45	78,00	49,64
118	3,65	5,65	34,75	26,75	29,20	39,84
140	5,45	7,60	44,80	30,65	11,50	36,90
154	17,65	9,90	45,95	31,95	0,55	36,39

Exemple 6

- 10 On répète le mode opératoire de l'Exemple 1 mais on remplace le ligand [2,3-bis(2,6-diméthyl phénylimino)butane] par du [2,3 bis(2,6-diisopropyl phénylimino)butane] (voir formule développée n°④). Le temps de réaction pour atteindre la conversion de 80 % en butadiène-1,3 est de 22 secondes.

Les résultats sont consignés dans le Tableau 3.

Tableau 3

Temps (sec)	n-C4 (%)	Bu-2 trans (%)	Bu-1 (%)	Bu-2 cis (%)	Butadiène- 1,3 (%)	Sélectivité Bu-2 cis/ Σ butènes
----------------	-------------	-------------------	-------------	-----------------	--------------------------	--

15	0,15	0,05	0,10	56,60	43,10	99,70
20	0,15	0,10	0,15	71,70	27,90	99,67
30	0,15	0,10	0,20	98,20	1,35	99,71
102	2,50	3,35	0,60	93,15	0,40	95,89

Exemple 7 : Essai comparatif entre le catalyseur de l'invention et un catalyseur hétérogène constitué de palladium supporté sur alumine dans les mêmes conditions opératoires de l'Exemple 1.

On introduit 2 g de catalyseur palladium/alumine à 0,3 % de Pd dans le Grignard. Dans le Tableau 6, on compare l'activité catalytique exprimée en moles de butadiène-1,3 consommées/minutes/g de métal.

On compare également la sélectivité en butène-2 cis et en butène-1. Ces sélectivités sont mesurées à une conversion en butadiène-1,3 de 80 %.

Les résultats sont consignés dans le Tableau 4.

10

Tableau 4

Exemple	Catalyseur	Activité (mol/min/g de métal)	Sélectivité* en butène-2 cis (%)	Sélectivité* en butène-1 (%)
1	Fer (200 ppm)	4,74	98,50	1
3	Fer (100 ppm)	2,88	99,01	0,8
4	Fer (80 ppm)	2,23	98,60	1
7	Pd/Al ₂ O ₃	1,98	20,00	60

* : sélectivités mesurées à une conversion en butadiène-1,3 de 80 %.

Le catalyseur, qui est classiquement utilisé en catalyse hétérogène, ne permet pas d'obtenir directement du butène-2 cis, mais majoritairement du butène-1.

15

L'activité comparée exprimée en moles de butadiène-1,3 converties par minutes et par gramme de métal est jusqu'à 2,4 fois plus grande avec le catalyseur homogène à base de fer. De plus, la sélectivité en butène-2 cis est très élevée : proche de 99 %.

La particularité de ce système catalytique est justement la très faible quantité de butène-1 fabriquée et par exemple pour l'Exemple 3 la très faible quantité de n butane formée avec une quantité de butadiène-1,3 restant de l'ordre de 0,5 %.

5 Exemple 8

Le mode opératoire est le même que dans l'Exemple 1, mais la composition du substrat à hydrogéner est différente. Il s'agit d'un mélange composé de 50 % de butadiène-1,3 et 50 % de butène-1.

Tableau 5

Temps (sec)	n-C4 (%)	Bu-2 trans (%)	Bu-1 (%)	Bu-2 cis (%)	Butadiène- 1,3 (%)	Conversion Butadiène-1,3 (%)
72	0,16	0,00	50,50	21,03	25,40	49,20
288	0,14	0,00	50,57	42,80	3,58	92,95
498	0,50	0,35	50,24	45,94	0,00	100,00

10 On remarque également que le système catalytique transforme totalement le butadiène-1,3 principalement en butène-2 cis, sans toucher à la molécule de butène-1 qui pourrait donner du butène-2 cis ou trans par isomérisation ou du n-butane après hydrogénation.

Exemple 9

15 On utilise le même système catalytique que dans l'Exemple 1 mais on remplace la nature de la charge à hydrogéner par de l'hexadiène-2,4.

La température de catalyse est de 22 °C et la pression d'hydrogène est de 1 MPa.

20 La concentration en fer dans le milieu réactionnel est de 200 ppm et le temps de réaction pour atteindre la conversion de 80 % en butadiène-1,3 est de 60 secondes.

Les résultats sont consignés dans le Tableau 6.

Tableau 6

Temps	n C6	Hexène-2 tr	Hexène-1	Hexène-2	Hexadiène-	Sélectivité
-------	------	-------------	----------	----------	------------	-------------

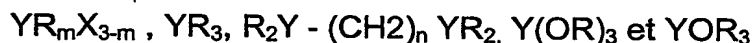
(sec)	(%)	(%)	(%)	cis (%)	2,4 (%)	hexène-2 t/ Σ hexènes
45	0,40	63,25	0,15	0,70	35,45	98,67
60	0,35	79,40	0,20	0,95	19,15	98,57
80	0,50	86,70	0,20	1,10	11,50	98,52
95	0,45	93,10	0,20	1,50	4,80	98,21
110	0,85	96,85	0,20	2,05	0,10	97,73

REVENDICATIONS

1. Procédé d'hydrogénation sélective d'au moins un composé dioléfinique dans une charge en contenantcomprenant le passage d'une charge contenant au moins un composé dioléfinique au contact d'une composition de catalyseur, caractérisé en ce que ladite composition de catalyseur comprend au moins un sel de métal de transition des groupes IB, IIB, VB, VIB, VIIB et VIII de la classification périodique, au moins un ligand et au moins un réducteur organométallique.
2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que :
 - le sel de métal de transition est choisi parmi les halogénures, les acétylacétonates et les carboxylates d'acides organiques possédant de 2 à 25 atomes de carbone ;
 - le réducteur est choisi parmi les dérivés organométalliques d'au moins un métal choisi dans le groupe formé par le lithium, le sodium, l'aluminium ;
 - le ligand est choisi parmi les dérivés du phosphore, de l'arsenic ou de l'antimoine et les ligands azotés.
3. Procédé selon la revendication 2 caractérisé en ce que le carboxylate est choisi parmi les acétates, les octoates, les décanoates, les naphtéates, les stéarates, les palmitates les oléates et les benzoates.
4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisé en ce que le sel de métal de transition est choisi parmi les sels des métaux des groupes IB, IIB, VIB et VIII de la classification périodique.
5. Procédé selon la revendication 4 caractérisé en ce que le sel de métal de transition est choisi parmi les sels de cuivre, de zinc, de chrome, de molybdène, de fer, de cobalt et de nickel, de ruthénium et de palladium.
6. Procédé selon la revendication 5 caractérisé en ce que le sel de métal de transition est choisi parmi les sels de fer.
7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6 caractérisé en ce que le réducteur est choisi parmi :
 - les organoaluminiques de formule générale $AlR_y(X)_{3-y}$, où R est un groupement alkyle, X est un halogénure et $y = 1, 2$ ou 3 ,
 - les magnésiens de formule MgR_2 , avec R défini comme ci-dessus ;

- les aluminoxanes ;
- le borhydru de sodium ; et
- les hydrures alcalins et leurs dérivés de substitution par 1, 2 ou 3 groupements alcoxy.

- 5 8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7 caractérisé en ce que le ligand dérivé du phosphore, de l'arsenic ou de l'antimoine est choisi parmi les ligands répondant aux formules générales :



- 10 avec Y = P, As ou Sb, m = 0, 1, 2 ou 3 ; R = alkyle, aryle ou aryle substitué ;
X = halogène, et n = 0, 1, 2, 3 ou 4.

9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7 caractérisé en ce que le ligand azoté est choisi parmi les amines, les polyamines, l'imidazole, les imidazoles substitués, le pyrrole, les pyrroles substitués, les pyrazoles, les dérivés amidiques, les imines, les diimines et les dérivés pyridiniques.

- 15 10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9 caractérisé en ce que l'on adjoint au catalyseur une proportion mineure d'au moins un sel d'un autre métal de transition choisi parmi les métaux des groupes IB, VB, VIB, VIIB et VIII.

- 20 11. Procédé selon la revendication 10 caractérisé en ce que le métal principal est le fer et le métal additionnel est choisi parmi Co, Ni, Cu, Rh, Pd, Mn, Mo, W et V.

12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11 caractérisé en ce qu'elle est mise en solution dans au moins un composé organique choisi parmi les hydrocarbures aliphatiques ou aromatiques, les éthers, les esters, les hydrocarbures halogénés, les sulfoxydes et les amides.

- 25 13. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11 caractérisé en ce qu'elle est mise en solution dans au moins un liquide ionique de formule générale $Q^+ A^-$, dans laquelle Q^+ représente un ammonium quaternaire et/ou un phosphonium quaternaire et A^- représente tout anion susceptible de former un sel liquide à basse température, c'est-à-dire en dessous de 90 °C.

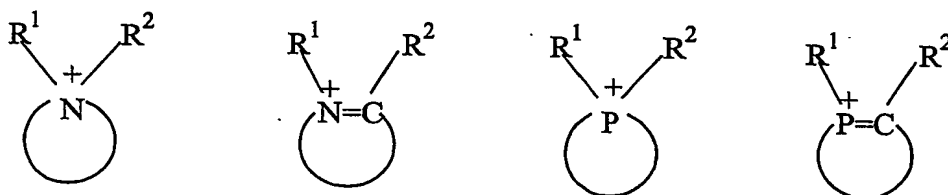
- 30 14. Procédé selon la revendication 13 caractérisé en ce que l'ammonium et/ou le phosphonium quaternaire Q^+ répond à l'une des formules générales :

$\text{NR}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4+$ et $\text{PR}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4+$,
ou à l'une des formules générales :



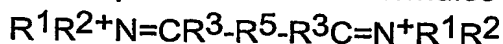
dans lesquelles R^1 , R^2 , R^3 et R^4 , identiques ou différents, représentent chacun l'hydrogène, le cation NH_4^+ étant exclu pour $\text{NR}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4+$, ou un reste hydrocarbyle ayant de 1 à 30 atomes de carbone.

15. Procédé selon la revendication 13 caractérisé en ce que l'ammonium et/ou le phosphonium quaternaire Q^+ dérive d'un hétérocycle azoté ou phosphoré comportant 1, 2 ou 3 atomes d'azote ou de phosphore, répondant à l'une des formules générales :



dans lesquelles les cycles sont constitués de 4 à 10 atomes et R^1 et R^2 , identiques ou différents, représentent chacun l'hydrogène ou un reste hydrocarbyle ayant de 1 à 30 atomes de carbone.

16. Procédé selon la revendication 13 caractérisé en ce que l'ammonium et/ou le phosphonium quaternaire répond à l'une des formules générales :



dans lesquelles R^1 , R^2 et R^3 , identiques ou différents, représentent chacun l'hydrogène ou un reste hydrocarbyle ayant de 1 à 30 atomes de carbone et R^5 représente un reste alkylène ou phénylène.

17. Procédé selon l'une des revendications 1 à 16 caractérisé en ce que le rapport molaire entre le ligand et le sel de métal de transition est compris entre 0,5/1 et 10/1.

18. Procédé selon l'une des revendications 1 à 16 caractérisé en ce que le ligand est mono-coordinant et le rapport molaire ligand/sel de métal de transition est de 2/1 à 3/1.

19. Procédé selon l'une des revendications 1 à 17 caractérisé en ce que le ligand est bi-coordinant et le rapport molaire ligand/sel de métal de transition est de 1/1 à 1,5/1.

20. Procédé selon l'une des revendications 1 à 18 caractérisé en ce que le rapport molaire entre le réducteur et le sel de métal de transition est de 1/1 à 15/1.

21. Procédé selon l'une des revendications 1 à 20, caractérisé en ce que ladite composition de catalyseur est mise en jeu en une proportion correspondant à une proportion de composés métalliques dans le milieu réactionnel de 10 à 10 000 ppm en poids.

22. Procédé selon l'une des revendications 1 à 21, caractérisé en ce que ladite charge est une coupe C4 comprenant du butadiène-1,3.

23. Procédé intégré de production de butène-1 à partir d'une coupe C4 riche en butène-1 caractérisé en ce qu'il comprend, à titre d'étape de finition, une hydrogénation sélective du butadiène-1,3 effectuée par un procédé selon la revendication 22 jusqu'à obtenir une teneur en butadiène-1,3 inférieure à 10 ppm en poids.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

FR 03/01811

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 B01J31/28 C07C5/03

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01J C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 110 941 A (INST FRANCAIS DU PETROL) 27 June 2001 (2001-06-27) claims 1,4,14 page 6, line 54,55	1-12, 17-21
X	US 3 890 400 A (LAGRANGE YVON ET AL) 17 June 1975 (1975-06-17) claims; examples	1-8,12, 17-21
X	US 4 357 478 A (HILLION GERARD ET AL) 2 November 1982 (1982-11-02) claims column 3, line 17-20	1,21
X	US 6 040 263 A (MUSSMANN LOTHAR ET AL) 21 March 2000 (2000-03-21) cited in the application column 4, line 8,9,44	1,21

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 November 2003

Date of mailing of the international search report

27/11/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Schwaller, J-M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International

Application No

FR 03/01811

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1110941	A	27-06-2001	FR 2802922 A1	29-06-2001
			EP 1110941 A1	27-06-2001
			US 2001005758 A1	28-06-2001
US 3890400	A	17-06-1975	FR 2172871 A1	05-10-1973
			BE 795118 A1	08-08-1973
			DE 2306624 A1	06-09-1973
			GB 1382012 A	29-01-1975
			IT 979227 B	30-09-1974
			JP 48097839 A	13-12-1973
			NL 7302361 A	28-08-1973
US 4357478	A	02-11-1982	FR 2375160 A1	21-07-1978
			BE 861978 A1	19-06-1978
			DE 2757213 A1	29-06-1978
			GB 1562780 A	19-03-1980
			IT 1090366 B	26-06-1985
			JP 1375779 C	22-04-1987
			JP 53079802 A	14-07-1978
			JP 61041327 B	13-09-1986
			NL 7714290 A	27-06-1978
US 6040263	A	21-03-2000	FR 2735399 A1	20-12-1996
			DE 69606353 D1	02-03-2000
			DE 69606353 T2	21-09-2000
			EP 0748653 A1	18-12-1996
			JP 9000937 A	07-01-1997
			US 5852130 A	22-12-1998

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Requête nationale No
FR 03/01811

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 B01J31/28 C07C5/03

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 7 B01J C07C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 1 110 941 A (INST FRANCAIS DU PETROL) 27 juin 2001 (2001-06-27) revendications 1,4,14 page 6, ligne 54,55	1-12, 17-21
X	US 3 890 400 A (LAGRANGE YVON ET AL) 17 juin 1975 (1975-06-17) revendications; exemples	1-8, 12, 17-21
X	US 4 357 478 A (HILLION GERARD ET AL) 2 novembre 1982 (1982-11-02) revendications colonne 3, ligne 17-20	1, 21
X	US 6 040 263 A (MUSSMANN LOTHAR ET AL) 21 mars 2000 (2000-03-21) cité dans la demande colonne 4, ligne 8,9,44	1, 21

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *&* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

17 novembre 2003

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

27/11/2003

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Schwaller, J-M

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs au [REDACTED] bres de familles de brevets

ndc internationale No

/FR 03/01811

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication		Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 1110941	A	27-06-2001	FR	2802922 A1	29-06-2001
			EP	1110941 A1	27-06-2001
			US	2001005758 A1	28-06-2001
US 3890400	A	17-06-1975	FR	2172871 A1	05-10-1973
			BE	795118 A1	08-08-1973
			DE	2306624 A1	06-09-1973
			GB	1382012 A	29-01-1975
			IT	979227 B	30-09-1974
			JP	48097839 A	13-12-1973
			NL	7302361 A	28-08-1973
US 4357478	A	02-11-1982	FR	2375160 A1	21-07-1978
			BE	861978 A1	19-06-1978
			DE	2757213 A1	29-06-1978
			GB	1562780 A	19-03-1980
			IT	1090366 B	26-06-1985
			JP	1375779 C	22-04-1987
			JP	53079802 A	14-07-1978
			JP	61041327 B	13-09-1986
			NL	7714290 A	27-06-1978
US 6040263	A	21-03-2000	FR	2735399 A1	20-12-1996
			DE	69606353 D1	02-03-2000
			DE	69606353 T2	21-09-2000
			EP	0748653 A1	18-12-1996
			JP	9000937 A	07-01-1997
			US	5852130 A	22-12-1998